

## 5V 級正極 LiCoMnO<sub>4</sub> 薄膜の軟 X 線 XAFS による局所構造解析

### Local structure of 5-V-class cathode LiCoMnO<sub>4</sub> thin film by soft X-ray absorption fine structure

石垣範和<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 桑田直明<sup>a</sup>, 河村純一<sup>a</sup>  
Norikazu Ishigaki<sup>a</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Naoaki Kuwata<sup>a</sup>, Junichi Kawamura<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 東北大学多元物質科学研究所, <sup>b</sup> 立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,  
<sup>b</sup>SR Center, Ritsumeikan University

次世代型リチウムイオン二次電池の正極材料として注目されている 5V 級正極材料 LiCoMnO<sub>4</sub> の充放電反応について、軟X線吸収分光法を用い調査を行った。本研究は、Co, Mn, O の XAFS 測定を行い、充放電状態による電子構造の変化を調べた。この結果、4V 領域での充放電では Mn と Co の価数が増加し、5V 領域での充放電では Co と O の価数増加が確認できた。

The charge/ discharge reaction of the 5V class cathode material LiCoMnO<sub>4</sub> which is attracting attention as a positive electrode material of next generation type lithium ion secondary battery are studied by soft X-ray absorption spectroscopy. In this study, the relationship between reaction mechanisms and Co, Mn, and O in Li<sub>1.5</sub>CoMnO<sub>4</sub> thin film were examined. As a result, the capacity of the 4V region associated Mn, Co redox couple and the capacity of 5V reign associated Co, O redox couple.

**Keywords:** LiCoMnO<sub>4</sub>, Mn K-XAFS, Co K-XAFS O L-XAFS

#### 背景と研究目的

近年、リチウムイオン電池は、電気自動車、災害用非常電源など多様な場面で活躍している。そして同時に、充放電容量や出力の増加等、高性能な電池開発が求められている。この要求に対し、次世代型リチウムイオン電池の正極材料として注目されているのが 5 V 級正極材料 LiCoMnO<sub>4</sub> である。この正極材料は、市販のリチウムイオン電池に使用されている LiCoO<sub>2</sub> に比べ、電流容量が約 1.2 倍で、エネルギー密度にすると 1.6 倍、更に現状唯一 5 V を超える電圧で充放電するため、電池の出力向上、高容量化を実現する材料として期待が寄せられている[1]。通常の電解液は 4.5 V 以上では分解してしまうが、この材料を薄膜化して固体電解質と組み合わせることにより、5 V 以上で安定して充放電サイクルが可能である[2]。

しかし、その充放電メカニズムは明らかではない。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や LiNiMnO<sub>4</sub> 等の経験に基づく推論から、4V 領域での充放電は Mn<sup>3+/4+</sup>、5V 領域での充放電では Co<sup>3+/4+</sup> の反応により生じると予想されている。この説明を実証するため、XAFS 法による直接的な価数変化の測定が期待されている。また、近年では高容量、高エネルギー密度の電極材料は、遷移金属イオンだけではなく、アニオンの酸化物イオンの寄与が重要なのではないかと議論されており、充放電と酸素の関係に注目が集まっている[3]。以上の背景を踏まえ、本研究は、5V 級正極材料 LiCoMnO<sub>4</sub> の充放電時における遷移金属と酸素の価数変化を直接的に測定し、充放電メカニズムを明らかにするため、軟 X 線 XAFS 測定を行った。

#### 実験

測定に用いたLiCoMnO<sub>4</sub>薄膜の作製は以下の手順で行った。

- (1) 組成Li<sub>1.5</sub>CoMnO<sub>4</sub>のターゲットと、Pt/Cr/SiO<sub>2</sub>基板を用い、基板温度500°C、酸素分圧50 Pa、エキシマレーザー(200 mJ, 10 Hz)で2 h成膜し、LiCoMnO<sub>4</sub>薄膜を作製した。
- (2) LiCoMnO<sub>4</sub>薄膜を大気圧酸素雰囲気下ポストアニール(600°C, 15h)を施す。
- (3) LiCoMnO<sub>4</sub>薄膜を正極、Li金属を負極、LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC=1:1)を電解液に用い液系ビーカーセルを組み立て、サイクリックボルタンメトリ(CV)法にて2 cycle充放電を行った後、任意の電位まで充放電し、3h以上電圧を保持する。
- (4) 立命館大学SRセンター BL-11にてCo, MnのL吸収端XAFS測定、OのK吸収端XAFS測定を行う。

## 結果、および、考察

Fig. 1 に LiCoMnO<sub>4</sub> 薄膜の CV 測定結果、並びに電圧保持した場所を示し、Fig.2 に Co, Mn, O の XAFS 測定結果を示す。

Co-L 端 XAFS では、充電時、放電時共に 4.3 V ~ 5.6 V 間で吸収スペクトルの強度変化が起こることが確認できた。778 eV 付近ではピークが増加し、782 eV 付近ではピークが減少した。このピーク変化は Co<sup>3+</sup>→Co<sup>4+</sup>の変化に関係する。これにより 5V 領域では Co<sup>3+/4+</sup>の価数変化が関与していることが示された。

Mn-L 端 XAFS では、641 eV 付近において、3.6V~4.3V 間の充放電時にピーク強度が若干増加しているのがわかった。このことから 4V での充放電では Mn の酸化還元反応が起こっていると考えられる。

O-K 端 XAFS では、5 V 以上での充放電時に 529 eV が低エネルギー側に、537 eV が高エネルギー側にピーク位置の変化が起こる。また、強度が減少する。この実験結果から、高電位での充放電時に酸素の電子状態の変化が起こることがわかった。

以上の結果から、LiCoMnO<sub>4</sub> 薄膜の充放電による電子状態変化が初めて観測された。4 V 領域の充放電には Mn の酸化還元反応が、5 V 領域の充放電では Co, O の酸化還元反応が関与していることが示された。

## 文献

[1]H.Kawai, et al., *Electrochem Solid-State Lett.* 1(1998)212.

[2]N. Ishigaki, et al., 15th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2016), OR-3 (Patna, India, November, 2016 )

## 論文・学会発表(予定)

- ・ 日本物理学会 第 73 回次大会  
岩手大学上田キャンパス

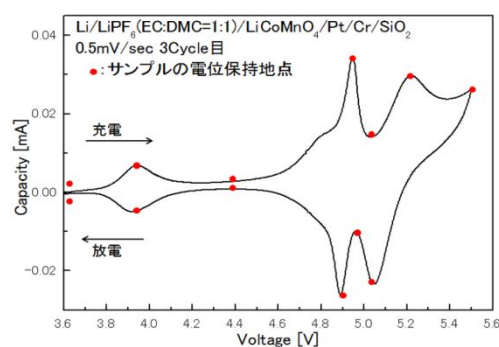


Fig.1, 液系ビーカーセルを用いた

LiCoMnO<sub>4</sub> 薄膜の Cyclic Voltammetry 測定結果

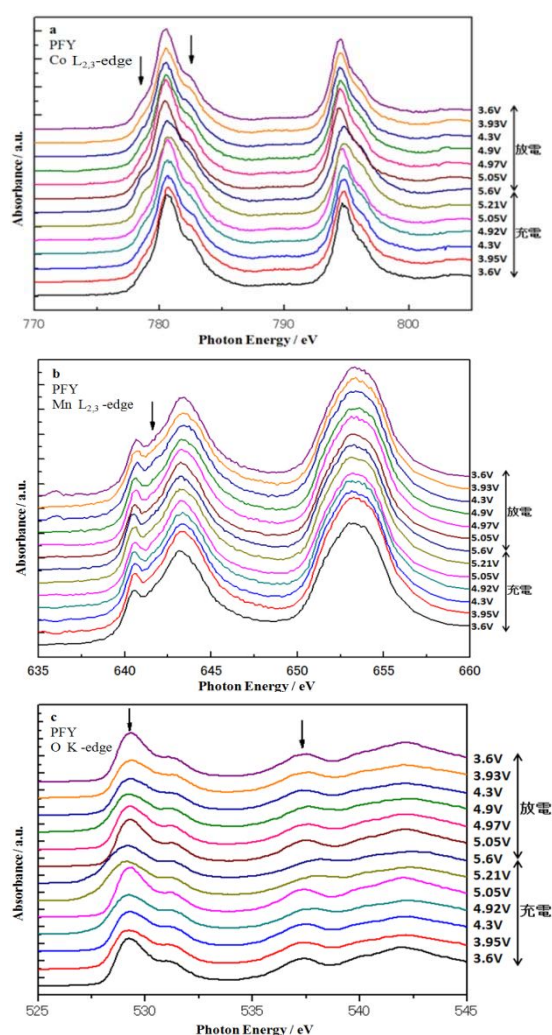


Fig.2, LiCoMnO<sub>4</sub> 薄膜の軟 X 線 XAFS 測定結果(PFY)

(a) Co L<sub>2,3</sub>-edge (b) Mn L<sub>2,3</sub>-edge

(c) O K-edge